

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C01B 33/158, C04B 30/00, B01J 21/08, C08K 3/36, C08L 21/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/06617</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>9. März 1995 (09.03.95)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/02822</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>25. August 1994 (25.08.94)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 29 294.1      31. August 1993 (31.08.93)      DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): <b>ZIEGLER, Bernd [DE/DE]; Eilerstädter Strasse 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). MRONGA, Norbert [DE/DE]; Ringstrasse 2, D-69221 Dossenheim (DE). TEICH, Friedhelm [DE/DE]; Rosenstrasse 71, D-68229 Mannheim (DE). HERRMANN, Günter [DE/DE]; Häusserstrasse 51, D-69115 Heidelberg (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LV, MD, NO, NZ, PL, RU, SK, TJ, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

**(54) Title:** HYDROPHOBIC SILICIC ACID AEROGELS

**(54) Bezeichnung:** HYDROPHOBIC KIESELSÄUREAEROGELE

**(57) Abstract**

Hydrophobic silicic acid aerogels are obtained by reacting a solution of water glass with an acid at a pH value from 7,5 to 11, by substantially freeing the thus obtained silicic acid hydrogel from ionic components by washing it with water or diluted aqueous solutions of inorganic bases, the pH value of the hydrogel being maintained in the 7,5 to 11 range, by expelling the aqueous phase contained in the hydrogel with an alcohol and by supercritically drying the thus obtained alcohol gel.

**(57) Zusammenfassung**

Hydrophobe Kieselsäureaerogele, erhältlich durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wässrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenden wässrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Hydrophobe Kieselsäureaerogele

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue hydrophobe Kieselsäure-aerogele, erhältlich durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen

10 Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels.

15

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Aerogele und ihre Verwendung als thermisches Isoliermaterial, als Trägermaterial für Katalysatoren und als Zusatzstoff in Kautschuk.

20 Kieselsäureaerogele eignen sich aufgrund ihrer nur geringen Wärmeleitfähigkeit hervorragend als thermisches Isoliermaterial. Bekanntermaßen sind sie z.B. durch Ausfällen von Kieselsäure aus Wasserglas mit einer Säure, Auswaschen der ionischen Bestandteile aus dem gebildeten Hydrogel, Verdrängung des Wassers durch eine

25 leichtersiedende, wasserlösliche organische Flüssigkeit, vor allem einen Alkohol wie Methanol, Erhitzen des so entstandenen, den Alkohol enthaltenden "Alkogels" unter überkritischem Druck auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur der organischen Flüssigkeit und Entfernung der Flüssigkeit durch

30 Entspannungsverdampfung bei der überkritischen Temperatur zugänglich. Gewünschtenfalls kann die wasserlösliche Flüssigkeit vor dieser überkritischen Trocknung durch eine wasserunlösliche organische Flüssigkeit oder auch flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht werden (US-A-2 093 454, DE-A-34 29 671).

35

Das bei diesem Trocknungsprozeß entstandene großvolumige und großporige Kieselsäureaerogel kann durch Mahlen in Pulverform überführt werden. Eine spezielle Methode zur Herstellung kleiner Aerogelteilchen besteht nach der DE-A-21 03 342 darin, Wasserglas

40 und Säure aus einer Mischdüse zu versprühen, wobei man tropfenförmige Teilchen erhält.

Die nach den bekannten Verfahren hergestellten Aerogele müssen noch einer hydrophobierenden Nachbehandlung unterzogen werden,

45 da sie sonst durch eine rasch einsetzende Wasseraufnahme eine drastische Verschlechterung ihrer Isolationseigenschaften zeigen.

## 2

Üblicherweise werden für diesen Zweck siliciumorganische Verbindungen, Silane und Chlorsilane eingesetzt, mit denen das getrocknete Gel in der Gasphase behandelt wird oder die auch bereits bei der Fällung oder der überkritischen Trocknung an-  
5 wesend sein können. Diese Hydrophobierungsmittel sind jedoch kostspielig, und bei Verwendung von Chlorsilanen muß der ent-  
stehende Chlorwasserstoff entfernt und neutralisiert werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, hydrophobe Kiesel-  
10 säureaerogele bereitzustellen, die sich in einfacher und wirt-  
schaftlicher Weise herstellen lassen.

Demgemäß wurden hydrophobe Kieselsäureaerogele gefunden, welche durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure  
15 bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel ent-  
20 haltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels erhältlich sind.

Außerdem wurde das hierdurch definierte Verfahren zur Herstellung dieser Aerogele gefunden.

25 Nicht zuletzt wurde die Verwendung dieser Aerogele als thermisches Isoliermaterial, als Trägermaterial für Katalysatoren sowie als Zusatzstoff für Kautschuk gefunden.

30 Die als Ausgangsstoffe für die Kieselsäureaerogele dienenden Hydrogеле können vorteilhaft aus Alkalimetall-Wasserglas, insbesondere Natronwasserglas, hergestellt werden. Dabei wird eine üblicherweise 10 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20 gew.-%ige Wasserglaslösung mit einer verdünnten Säure, insbesondere einer Mine-  
35 ralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, homogen so vermischt, daß sich im Mischprodukt ein pH-Wert von in der Regel 7,5 bis 11, bevorzugt 8 bis 11, besonders bevorzugt 8,5 bis 10, ganz besonders bevorzugt 8,5 bis 9,5 einstellt. Besonders günstig wird hierfür, wie in der DE-A-21 03 243 beschrieben, eine Mischdüse verwendet,  
40 aus der das Sol versprüht wird und während der Flugphase in der Luft zu Hydrogeltröpfchen erstarrt.

Selbstverständlich ist es z.B. auch möglich, Hydrogelformkörper herzustellen, indem man Wasserglas und Säure in einer geeigneten  
45 Form zusammengibt und anschließend die Gelierung erfolgen läßt.

Weiterhin können die Hydrogele auch, wie in der DE-A-39 14 850 beschrieben, pigmenthaltig sein, wobei insbesondere solche Pigmente geeignet sind, die Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3 bis 10  $\mu\text{m}$  streuen, absorbieren oder reflektieren.

5

Vorzugsweise wird das entstandene Gel dann mit Wasser salzfrei gewaschen, wobei sich der pH-Wert des Hydrogels kaum verändert und nahezu dem im Mischprodukt eingestellten Wert entspricht. Dem Waschwasser können jedoch auch anorganische Basen wie Natronlauge 10 oder Ammoniak zugesetzt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Hydrogel auch nach der Waschung einen pH-Wert in dem oben genannten Bereich von 7,5 bis 11, bevorzugt 8,5 bis 10, besonders bevorzugt 9 bis 10, aufweist. Säurezusätze zum Waschwasser sind daher in der Regel nicht geeignet.

15

Zweckmäßigerweise wird die Waschung so lange vorgenommen, bis die Leitfähigkeit des abfließenden Waschwassers etwa 20 bis 300, vorzugsweise 50 bis 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  aufweist. Das entspricht einem Alkalimetall-(Natrium-)Gehalt des Hydrogels von in der Regel 0,1 bis 20 1,7, bevorzugt 0,4 bis 1,3 Gew.-%, ermittelt an einer bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrockneten Probe.

Die im Hydrogel enthaltene wässrige Phase wird durch einen Alkohol nahezu vollständig, d.h. bis auf einen Wassergehalt der abfließenden organischen Phase von in der Regel <0,2, vorzugsweise <0,1 Vol.-%, verdrängt. Vorteilhaft geschieht dieser Flüssigkeitsaustausch in einer Durchflußapparatur. Möglich ist auch der Austausch unter Druck. Üblicherweise wird der Austausch bei Raumtemperatur vorgenommen, man kann das Gemisch aus Hydrogel und 30 Alkohol jedoch auch auf bis zu 50°C erhitzen.

Als Alkohole eignen sich für den Wasseraustausch C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole, insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole, wobei diejenigen Alkohole bevorzugt sind, die nicht zu Aldehyden oxidiert werden können, also sekundäre und tertiäre Alkohole. Außerdem sollten die Alkohole günstige kritische Daten für die Trocknung aufweisen. Insbesondere seien zum Beispiel Isobutanol, tert.-Butanol, sek.-Pentanol und tert.-Pentanol und vor allem Isopropanol genannt. Neben den einwertigen Alkoholen sind auch mehrwertige Alkohole wie Ethylen-40 glykol und Glycerin zu nennen.

Die anschließende überkritische Trocknung kann wie üblich vorgenommen werden, indem man das Alkogel zusammen mit überschüssigem Alkohol in einem Druckbehälter auf für den jeweiligen Alkohol 45 überkritische Bedingungen (d.h. z.B. bei Isopropanol auf eine Temperatur von etwa 240 bis 280°C und einen Druck von etwa 55 bis 90 bar) bringt, d.h. man erhitzt den Druckbehälter unter Begren-

zung des Drucks auf eine überkritische Temperatur. Der Alkohol wird dann durch Entspannen, vorzugsweise isothermes Entspannen, bevorzugt allmählich durch schwaches Öffnen des Druckventils entfernt.

5

Die erfindungsgemäßen Kieselsäureaerogele zeichnen sich durch vorteilhafte Eigenschaften aus. Insbesondere zeigen sie neben guten Wärmeisolationseigenschaften nur sehr geringe Neigung zur Wasseraufnahme.

10

Sie können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einfacher Weise hergestellt werden, wobei auf den Einsatz kostspieliger Hydrophobierungsreagentien verzichtet werden kann.

15 Sie eignen sich daher besonders vorteilhaft für die Wärmeisolation, wobei sie sowohl als alleiniger Dämmstoff als auch als Basismaterial für wärmedämmende Verbundmaterialien eingesetzt werden können, und als Trägermaterial z.B. für Katalysatoren.

20 Sie können sowohl als Granulat (übliche Teilchengrößen von 1 bis 8 mm) als auch nach vorheriger Mahlung als Pulver (Teilchengrößen < 1 mm) eingesetzt werden.

Insbesondere, wenn sie als Pulver vorliegen, eignen sich die

25 erfindungsgemäßen Kieselsäureaerogele vorteilhaft als Ersatzstoff für pyrogene oder hochdisperse Kieselsäuren, die in aufwendiger Weise durch Zersetzung von Tetrachlorsilan in einer Knallgasflamme hergestellt werden. Als geeignete Einsatzgebiete seien z.B. Kunststoffe, insbesondere auch natürliche und künstliche

30 Kautschuke (z.B. für Autoreifen), Klebstoffe, Farben, Lacke, Pharmazie, Kosmetik, Papier-, Textil-, Mineralöl- und Faserindustrie sowie Glas-, Pyro- und Gießereitechnik genannt, wo die Aerogele vielfältige Wirkung als Dispergiermittel, Verstärker, Rieselhilfe, Schwebemittel, Füllmittel, Entschäumer und/oder

35 Absorber zeigen. Handelt es sich um wäßrige Anwendungszwecke, können die Aerogele nach einer thermischen Nachbehandlung zur Hydrophilierung selbstverständlich auch für diese Zwecke verwendet werden und stehen damit auch hier als günstiger Einsatzstoff zur Verfügung.

40

A) Herstellung und Prüfung eines hydrophoben Kieselsäureaerogels

Beispiel 1

45 In einer Mischdüse, wie sie in der DE-A-21 03 243 beschrieben ist, wurden bei 20°C und 2,5 bar 45,7 l/h 13 gew.-%ige Wasser-glaslösung (hergestellt durch Verdünnen einer technischen Wasser-

## 5

glaslösung mit 27 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 8 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  mit Wasser) und 6 l/h 23 gew.-%ige Schwefelsäure zusammengeführt. Das durch fortschreitende Neutralisation der Wasserglaslösung in der Mischkammer gebildete unbeständige Hydrosol hatte einen pH-Wert von 5  $8,1 \pm 0,1$  und wurde nach einer Verweilzeit von 0,1 s durch das Düsenmundstück (2 mm Durchmesser) versprührt. Der Flüssigkeitsstrahl zerfiel während des Flugs durch die Luft in einzelne Tropfen, die vor dem Auftreffen im Wasserbecken zu transparenten, mechanisch stabilen Hydrogelkugeln erstarrten.

10

Das Hydrogel wurde solange mit entsalztem Wasser gewaschen, bis die abfließende Waschflüssigkeit eine elektrische Leitfähigkeit von  $\leq 110 \mu\text{S}/\text{cm}$  und einen pH-Wert von  $9,8 \pm 0,1$  aufwies. Der Natriumgehalt einer bei  $80^\circ\text{C}$  im Wasserstrahlvakuum getrockneten 15 Probe des Hydrogels betrug 1,1 Gew.-%.

Dann wurde das im Hydrogel enthaltene Wasser durch Isopropanol ausgetauscht. Dazu wurden 2000 g Hydrogel in einen 5 l-Behälter gegeben, der vollständig mit Isopropanol gefüllt wurde. Bei  $25^\circ\text{C}$  20 wurde solange Isopropanol durch den Behälter gepumpt, bis der Wassergehalt des abfließenden Isopropanols  $< 0,1$  Vol.-% betrug. Dazu wurden insgesamt 8 l Isopropanol benötigt.

Zur überkritischen Trocknung wurde das erhaltene Alkogel zusammen 25 mit 10 l Isopropanol in einen Druckbehälter von 20 l Volumen gegeben und innerhalb von 5 h auf  $270^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei der Druck auf 90 bar begrenzt wurde. Danach wurde innerhalb von 60 min isotherm entspannt.

30 Das abgekühlte Produkt wurde entnommen und ca. 2 h bei 200 mbar und  $80^\circ\text{C}$  nachgetrocknet.

Das erhaltene Kieselsäureaerogel lag in Form eines Granulats mit einer Teilchengrößenverteilung von 1 bis 8 mm vor. Zur Hälfte 35 wurde es durch 5stündigiges Mahlen mit Glaskugeln in ein Pulver überführt.

Die charakteristischen Daten Schüttdichte  $\rho$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] (angelehnt an ISO 3944), spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] nach BET, Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{10}$  [ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ] nach DIN 52 616 und Wasseraufnahme [Gew.-%] nach 30 d Lagerung im Exsikkator bei  $25^\circ\text{C}$  und einer relativen Feuchte von 95 % sind in Tabelle 1 für das Granulat und das Pulver zusammengestellt.

45

## Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich wurde analog Beispiel 1 der DE-A-39 14 850 ein Kieselsäureaerogel hergestellt, bei dem die Hydrogelbildung bei 5 einem pH-Wert von  $7,1 \pm 0,1$  erfolgte.

Die charakteristischen Daten dieses Aerogels sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

## 10 Tabelle 1

	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	$\lambda_{10}$ [W/m·K]	Wasseraufnahme [Gew.-%]
15 Granulat	110	365	0,023	1,6
Pulver	110	380	0,028	1,4
Vergleich	140	436	0,024	38,6

## B) Anwendung in Naturkautschuk

## 20 Beispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Kieselsäureaerogel wurde nach vorheriger Mahlung (mittlere Teilchengröße 60  $\mu\text{m}$ , Teilchengröße-25 Verteilung von 1 bis 400  $\mu\text{m}$ ) auf einem Zweiwalzenstuhl bei 60°C in Naturkautschuk eingearbeitet.

Die Mischung hatte folgende Zusammensetzung:

30 100 Gew.-Teile Naturkautschuk (Ribbed Smoked Sheets Qualität 1 von Weber + Schaer, Hamburg)  
 1,5 Gew.-Teile Polyethylenglykol (Pluriol® E 9000, BASF)  
 2 Gew.-Teile PE-Lichtschutzwachs (Antilux® 500, Rheinchemie)  
 2 Gew.-Teile Phenol-Alterungsschutz (Vulkanox® BKF, Bayer)  
 35 5 Gew.-Teile Zinkoxid als Aktivator  
 1,5 Gew.-Teile Stearinsäure als Aktivator  
 2,5 Gew.-Teile Schwefel (5 % gecoatet; Struktol® SU 95, Schill + Sailacher)  
 1,25 Gew.-Teile Beschleuniger Mercaptobenzothiazol (Vulkacit® DM/C, Bayer)  
 40 0,5 Gew.-Teile Beschleuniger Diphenylguanidin (Vulkacit D)  
 30 Gew.-Teile Aerogelpulver

Die charakteristischen Daten der Mischung Reaktionszeit Vulk-45 metrie [min] nach DIN 53 529, Temperatur nach Verarbeitung [°C] sowie Reißfestigkeit [N/mm<sup>2</sup>] nach DIN 53 504, Shore Härte A nach

DIN 53 505 und Viskosität [Mooney Units, MU] nach DIN 53 523 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

5

Analog Beispiel 2 wurde eine Kautschukmischung unter Verwendung von herkömmlicher pyrogener Kieselsäure der BET-Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g hergestellt.

10 Die charakteristischen Daten dieser Mischung sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

15

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Reaktionszeit [min]	17,4	42,8
Temperatur nach Verarbeitung [°C]	80	> 100
20 Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	20,3	15,0
Shore Härte A [...]	57,4	59,7
Viskosität [MU]	89,9	76,1

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Hydrophobe Kieselsäureaerogele, erhältlich durch Umsetzung  
5 einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels.
2. Kieselsäureaerogele nach Anspruch 1, bei denen als Alkohol  
15 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohole verwendet werden.
3. Kieselsäureaerogele nach Anspruch 1 oder 2, bei denen als Alkohol nicht zu Aldehyden oxidierbare Alkohole verwendet werden.  
20
4. Kieselsäureaerogele nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen als Alkohol Isopropanol verwendet wird.  
25
5. Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Kieselsäureaerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man es gemäß den in Anspruch 1 definierten Verfahrensschritten vornimmt.
6. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als thermisches Isoliermaterial.  
30
7. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Trägermaterial für Katalysatoren.
8. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Kautschuk.  
35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/02822A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01B33/158 C04B30/00 B01J21/08 C08K3/36 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 123 399 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 8 September 1972 see example 1	1
Y	& DE,A,21 03 243 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) cited in the application ---	1
Y	US,A,2 249 767 (S.S. KISTLER) 22 July 1941 see page 2, right column; example	1
A	---	2
A	EP,A,0 396 076 (BASF AG) 7 November 1990 see example 1	
A	& DE,A,39 14 850 (BASF AG) cited in the application -----	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  21 December 1994	Date of mailing of the international search report  10.01.95.
---	---

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Brebion, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/02822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2123399	08-09-72	DE-A-	2103243	03-08-72
		GB-A-	1368711	02-10-74
		NL-A-	7200906	27-07-72
		US-A-	3872217	18-03-75
DE-A-2103243	03-08-72	FR-A, B	2123399	08-09-72
		GB-A-	1368711	02-10-74
		NL-A-	7200906	27-07-72
		US-A-	3872217	18-03-75
US-A-2249767		NONE		
EP-A-0396076	07-11-90	DE-A-	3914850	08-11-90
		JP-A-	2304299	18-12-90
		US-A-	5122291	16-06-92
DE-A-3914850	08-11-90	EP-A, B	0396076	07-11-90
		JP-A-	2304299	18-12-90
		US-A-	5122291	16-06-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/02822

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C01B33/158 C04B30/00 B01J21/08 C08K3/36 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR,A,2 123 399 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 8. September 1972 siehe Beispiel 1	1
Y	& DE,A,21 03 243 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) in der Anmeldung erwähnt ---	1
Y	US,A,2 249 767 (S.S. KISTLER) 22. Juli 1941 siehe Seite 2, rechte Spalte; Beispiel	1
A	---	2
A	EP,A,0 396 076 (BASF AG) 7. November 1990 siehe Beispiel 1	
A	& DE,A,39 14 850 (BASF AG) in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21. Dezember 1994

10. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brebion, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2123399	08-09-72	DE-A-	2103243	03-08-72
		GB-A-	1368711	02-10-74
		NL-A-	7200906	27-07-72
		US-A-	3872217	18-03-75
-----				
DE-A-2103243	03-08-72	FR-A, B	2123399	08-09-72
		GB-A-	1368711	02-10-74
		NL-A-	7200906	27-07-72
		US-A-	3872217	18-03-75
-----				
US-A-2249767		KEINE		
-----				
EP-A-0396076	07-11-90	DE-A-	3914850	08-11-90
		JP-A-	2304299	18-12-90
		US-A-	5122291	16-06-92
-----				
DE-A-3914850	08-11-90	EP-A, B	0396076	07-11-90
		JP-A-	2304299	18-12-90
		US-A-	5122291	16-06-92
-----				

**DERWENT-ACC-NO:** 1995-115373

**DERWENT-WEEK:** 200572

*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Hydrophobic silicic acid aerogels  
prodn. used for thermal insulating  
material, etc. by reacting water glass  
with acid at alkaline pH, washing with  
water, displacing water with  
isopropanol and drying

**INVENTOR:** HERRMANN G; MRONGA N ; TEICH F ; ZIEGLER B

**PATENT-ASSIGNEE:** BASF AG [BADI]

**PRIORITY-DATA:** 1993DE-4329294 (August 31, 1993)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
WO 9506617 A1	March 9, 1995	DE
AU 9476555 A	March 22, 1995	EN
NO 9600820 A	February 28, 1996	NO
EP 716641 A1	June 19, 1996	DE
JP 09501905 W	February 25, 1997	JA
CN 1132500 A	October 2, 1996	ZH
EP 716641 B1	January 14, 1998	DE
DE 59405045 G	February 19, 1998	DE
US 5738801 A	April 14, 1998	EN
NO 315599 B1	September 29, 2003	NO
CN 1042822 C	April 7, 1999	ZH
JP 3712410 B2	November 2, 2005	JA

**DESIGNATED-STATES:** AU BR BY CA CN CZ FI GE HU JP KG KR  
 KZ LV MD NO NZ PL RU SK TJ UA US UZ  
 AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU  
 MC NL PT SE CH DE DK FR GB IT LI SE  
 CH DE DK FR GB IT LI SE

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
WO1995006617A1	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
AU 9476555A	N/A	1994AU- 076555	August 25, 1994
CN 1132500A	N/A	1994CN- 193657	August 25, 1994
CN 1042822C	N/A	1994CN- 193657	August 25, 1994
DE 59405045G	N/A	1994DE- 505045	August 25, 1994
EP 716641A1	N/A	1994EP- 926888	August 25, 1994
EP 716641B1	N/A	1994EP- 926888	August 25, 1994
NO 9600820A	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
EP 716641A1	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
JP 09501905W	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
EP 716641B1	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
DE 59405045G	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
US 5738801A	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994

NO 315599B1	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
JP 3712410B2	N/A	1994WO- EP02822	August 25, 1994
JP 09501905W	N/A	1995JP- 507927	August 25, 1994
JP 3712410B2	N/A	1995JP- 507927	August 25, 1994
NO 9600820A	N/A	1996NO- 000820	February 28, 1996
NO 315599B1	N/A	1996NO- 000820	February 28, 1996
US 5738801A	Based on	1996US- 600929	February 29, 1996

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	B01J13/00 20060101
CIPS	B01J21/08 20060101
CIPS	C01B33/158 20060101
CIPS	C01B33/16 20060101
CIPS	C04B30/00 20060101
CIPS	C08K3/00 20060101
CIPS	C08K3/36 20060101
CIPS	C08K3/40 20060101
CIPS	C08L21/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** WO 9506617 A1**BASIC-ABSTRACT:**

Hydrophobic silicic acid aerogels (I) are obtd. by

reacting water glass soln. with an acid at pH 7.5-11, removing ionic components from the hydrogel obtd. by washing with water or a dil. aq. soln. of inorganic base while maintaining the hydrogel at pH 7.5-11, displacing the aq. phase from the hydrogel with an alcohol (II) and supercritically drying the alcohol gel.

Also claimed is the above process as such.

USE - Used as a thermal insulating material or catalyst support or in rubber compsns. (claimed).

ADVANTAGE - Provides a simple, economical process for the prodn. of (I) which can be used as a replacement for the more expensive pyrogenic highly dispersed silica.

**TITLE-TERMS:** HYDROPHOBIC SILICIC ACID AEROGEL PRODUCE  
THERMAL INSULATE MATERIAL REACT WATER  
GLASS ALKALINE PH WASHING DISPLACE  
ISOPROPANOL DRY

**DERWENT-CLASS:** A60 E36 Q56

**CPI-CODES:** A08-R06A; E31-P01;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code B114 B701 B712 B720  
B831 C101 C108 C800 C802 C804 C805  
C807 M411 M720 N104 N422 Q130 Q423  
Q617 Specific Compounds R01542  
Registry Numbers 107014

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-  
NUMBERS:** ; 0271S ; 1517S ;  
1542P ; 1694S ; 1714S

**ENHANCED-POLYMER-INDEXING:**

Polymer Index [1.1]  
017 ; H0124\*R; M9999  
M2073;

Polymer Index [1.2]  
017 ; ND00; K9449;  
B9999 B4988\*R B4977  
B4740; B9999 B3747\*R;  
ND03;

Polymer Index [1.3]  
017 ; D00 D60 H\* O\* 6A  
Si 4A R01542 107014;  
B9999 B3509 B3485  
B3372; S9999 S1365;  
A999 A759; A999 A237;  
N9999 N6780\*R N6655;  
N9999 N6882 N6655;  
S9999 S1547 S1536;  
S9999 S1503 S1456;  
B9999 B4842 B4831  
B4740; B9999 B5185\*R  
B4740; B9999 B5527  
B5505; B9999 B3407  
B3383 B3372; L9999  
L2835;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1995-052592